

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3037736 C2

⑳ Aktenzeichen: P 30 37 736.7-41  
㉑ Anmeldetag: 6. 10. 80  
㉒ Offenlegungstag: 23. 9. 82  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 1. 84

⑥ Int. Cl. 3:  
B01 D 17/00  
B 01 D 13/00  
B 01 D 3/00  
C 12 F 1/08

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Tusel, Günter, Dipl.-Ing.; Ballweg, Achim, Dipl.-Ing.,  
6650 Homburg, DE

㉕ Erfinder:

gleich Patentinhaber

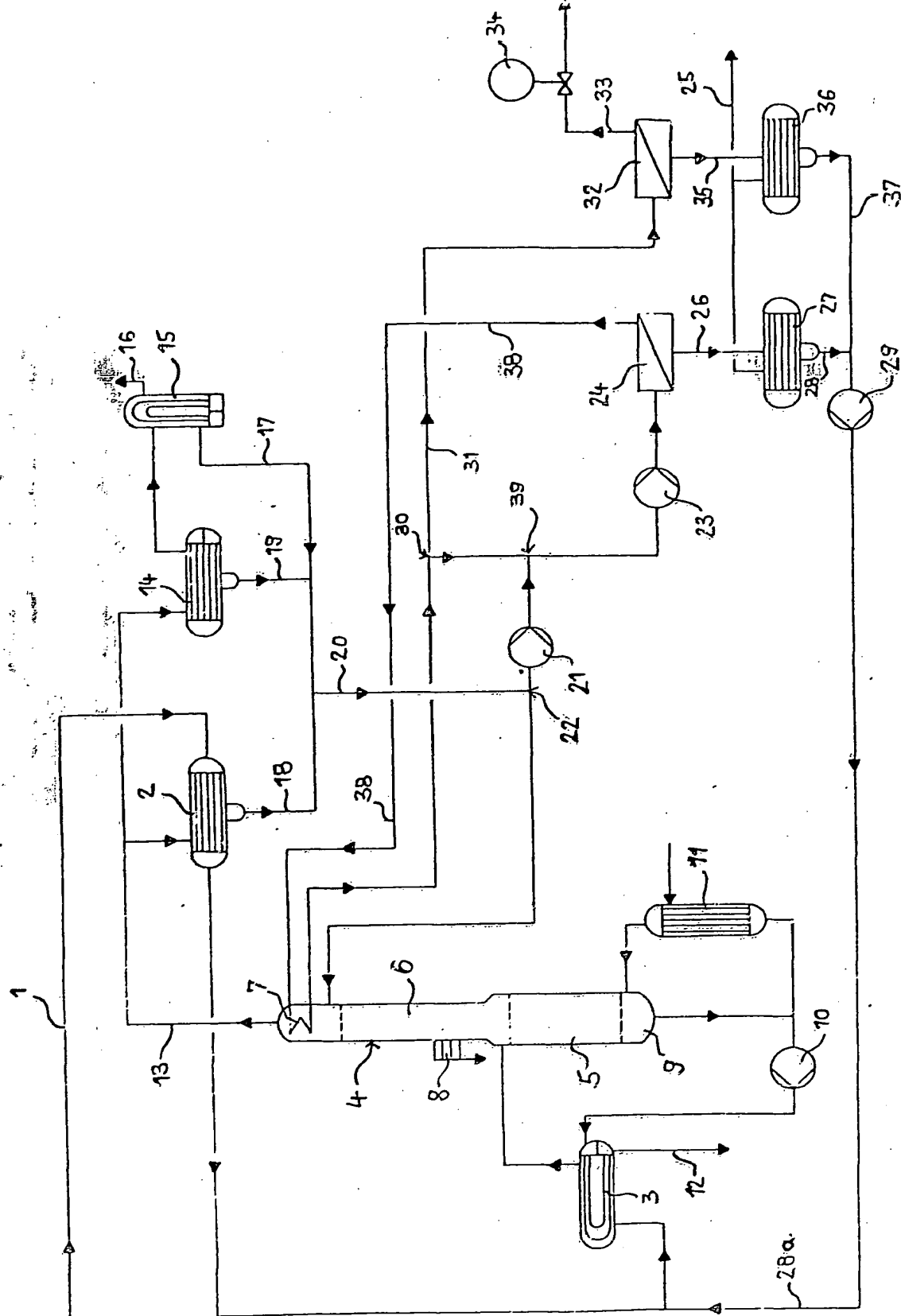
⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

Chemie-Technik, 8, 1979, H. 12, S. 611-617;

⑤ Verfahren zur Entwässerung von Gemischen aus organischen Flüssigkeiten und Wasser

DE 3037736 C2

DE 3037736 C2



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entwässerung von Gemischen aus organischen Flüssigkeiten und Wasser, insbesondere Äthanol/Wasser-Gemischen mittels Destillation und Permeation, bei dem durch Destillation zunächst eine Verringerung des Wassergehaltes und durch Membranpermeation die restliche Entwässerung erfolgt, wobei eine für die Membranpermeation des Wassers erforderliche Wärmemenge zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man von dem bei der Membranpermeation (24) anfallenden Retentat eine solche Menge einem Wärmeaustausch (7) mit der Destillation im Kreislauf (24, 38, 7, 23) unterwirft, daß die für die Membranpermeation des Wassers erforderliche Wärmemenge beim Wärmeaustausch (7) an die im Kreislauf geführte Retentatmenge abgegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membranpermeation zweistufig durchführt, wobei in der ersten Stufe eine Membran mit geringer Selektivität und in der zweiten Stufe eine Membran mit höherer Selektivität verwendet wird und man in den Retentat-Wärmetauschkreislauf (24, 38, 7, 23) nur Retentat der ersten Membranstufe einbezieht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entwässerung von Äthanol/Wasser-Gemischen oder anderen Gemischen aus organischen Flüssigkeiten und Wasser mittels Destillation und Permeation, bei dem durch Destillation zunächst eine Verringerung des Wassergehaltes und durch Membranpermeation die restliche Entwässerung erfolgt und wobei eine für die Membranpermeation des Wassers erforderliche Wärmemenge zugeführt wird.

Zahlreiche organische Flüssigkeiten sind mit Wasser, in vielen Fällen unbegrenzt mischbar. Die Entwässerung auf rein destillativem Weg erfordert einen hohen Energieaufwand. Weitere Probleme treten dann auf, wenn die organische Flüssigkeit mit Wasser ein Azeotrop bildet. Beispiele hierfür sind Äthanol/Wasser, Isopropanol/Wasser, Äthylacetat/Wasser und Pyridin/Wasser. Man arbeitet dann gewöhnlich mit einem Schleppmittel. Das klassische Beispiel hierfür ist die Verwendung von Benzol als Schleppmittel bei der Entwässerung von Äthanol. Ein Teil des Schleppmittels geht hierbei zwangsläufig mit der Abluft und dem Abwasser verloren. Abgesehen von den hierdurch bedingten Kosten ist mit dem Schleppmittelverlust aber auch eine Umweltbelastung verbunden. Man hat deshalb nach anderen Methoden zur Entwässerung von Gemischen aus organischen Flüssigkeiten und Wasser Ausschau gehalten.

Hierzu ist aus Chemie - Technik 3 (1979), 611-617 bereits ein Verfahren zur eingangs genannten Art bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man die Energiebilanz eines Verfahrens der eingangs genannten Art erheblich verbessern kann, wenn man von dem bei der Membranpermeation anfallenden Retentat eine solche Menge einem Wärmeaustausch mit der Destillation im Kreislauf unterwirft, daß die für die Membranpermeation des Wassers erforderliche Wärmemenge beim Wärmeaustausch an die im Kreislauf geführte Retentatmenge abgegeben wird.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich insbesondere zur Entwässerung von organischen Flüssigkeiten, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und deshalb auf destillativem Weg besonders schwierig zu trennen sind. Unter dem Gesichtspunkt der Energiekostenentwicklung ist hier insbesondere die Entwässerung von Äthanol zu nennen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist erheblich kostengünstiger als das bekannte Verfahren.

Als Membranen finden bei der Durchführung des Verfahrens der Erfindung in der Praxis sogenannte Membranmodule Verwendung. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Platten- oder Rohrbündelmodule, um bei der geringen wirksamen Druckdifferenz zwischen Retentat und Permeat kurze Strömungswege und damit geringen Druckverlust für den Permeatfluß zu erreichen. Als Membranen selbst können z. B. modifizierte Celluloseacetatmembranen eingesetzt werden, wie sie für die Trennung von Isopropanol/Wasser in Chemie-Technik 8 (1979) 611-617 beschrieben sind.

Als Membranen mit relativ geringer Selektivität werden vorzugsweise Cellulosetriacetatmembranen mit geringer Verselfungszahl verwendet, um bei hoher Permeationsgeschwindigkeit möglichst rasch die Hauptmenge des Wassers abzutrennen. Als Membranen mit höherer Selektivität finden vorzugsweise Membranen aus Cellulosetriacetat mit höherer Verselfungszahl Verwendung, da hier die abzutrennende Wassermenge nur noch gering ist. Hierdurch wird ein Ausgleich dafür geschaffen, daß die durch die höhere Verselfungszahl erreichte höhere Selektivität der Membran die Permeationsgeschwindigkeit verringert. Einzelheiten bezüglich der Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit von der Verselfungszahl sind aus Chemie-Technik, a. a. O. ersichtlich.

Vorzugsweise wird bei zweistufiger Membranpermeation in den Retentat-Wärmetauschkreislauf mit der Destillationsstufe nur Retentat der ersten Membranstufe einbezogen, um einen zusätzlichen Kostenaufwand für einen zweiten Wärmetauschkreislauf zu vermeiden.

Vorzugsweise wird hierbei der Wassergehalt des Gemisches bei der Einspeisung in die zweite Permeationsstufe nach Maßgabe der gewünschten Wasserfreiheit des Endproduktes so gewählt, daß die Wärmekapazität für die Permeation des Restwassers ausreicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Retentat-Kreislaufmenge so hoch gewählt, daß die Austrittstemperatur des Retentats aus der Membran bzw. dem Membranmodul deutlich über der Kühlwassertemperatur liegt. Bei üblichen Kühlwassertemperaturen von 15 bis 30°C bedeutet dies, daß die Retentat-Austrittstemperatur deutlich darüber, z. B. bei 50°C liegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren der Erfindung bei der Entwässerung von Äthanol, ausgehend von üblicher Agrarmaische so durchgeführt, daß man in der Destillationsstufe auf etwa 80 Gew.-% Äthanol entwässert, in der ersten Membranstufe den Äthanolgehalt auf etwa 95 Gew.-% bringt, und in der zweiten Membranstufe praktisch wasserfrei macht.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung ist eine Vorrichtung geeignet, die eine Destillationseinrichtung und eine Membranpermeationseinrichtung enthält und einen Wärmetauschkreislauf für den Wärmeaustausch zwischen Retentat der Membranpermeationseinrichtung und dem Destillat der Destillationseinrichtung aufweist.

Vorzugsweise enthält diese Vorrichtung einen Vorwärmer für die Vorwärmung der Ausgangsmasche, eine Rektifizierkolonne mit einem Wärmetauscher für den

Wärmeaustausch mit dem Retentat aus einem Membranmodul, Kondensatoren für die Kondensation eines Kolonnenkopfstroms, Druckpumpen und Unterdruckpumpen für die Erzeugung der für den Betrieb des Membranmoduls und eines weiteren Membranmoduls erforderlichen Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeatseite, eine Druckhalteeinrichtung und Kondensatoren für die Kondensation der Permeate aus den Membranmodulen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnung beschrieben. Die einzige Figur zeigt eine bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung, wobei eine zweistufige Membrantrennung zur Anwendung kommt.

Als Ausgangsmaterial in der Figur dient übliche Äthanolmische mit einem Äthanolgehalt von 8,8 Gew.-%. Diese Äthanolmische wird über eine Leitung 1 eingespeist, durchläuft einen Produktkondensator 2 und einen Vorwärmer 3, und tritt dann in einen Abtriebssteil 5 einer Rektifizierkolonne 4 ein. Diese Kolonne enthält weiter einen Verstärkungsteil 6 und einen Wärmetauscher 7. Bei 8 können als Seitenstrom höher siedende Bestandteile, in erster Linie Fuselöle, ausgetragen werden.

Im Vorwärmer 3 wird die Äthanolmische auf Siedetemperatur erhitzt. Als Wärmequelle dient die im Sumpf 9 der Kolonne 4 anfallende Schlempe, die mittels einer Pumpe 10 in den Vorwärmer 3 eingespeist und über eine Leitung 12 abgeführt wird. Die Energieversorgung der Kolonne 4 erfolgt mittels eines dampfbeheizten Umlaufverdampfers 11.

Aus der Rektifizierkolonne 4 wird als Kopfstrom über eine Leitung 13 ein Produktstrom mit 80 Gew.-% Äthanolgehalt abgezogen. Die Kondensation erfolgt im Produktkondensator 2, wobei nach Maßgabe der Kapazität dieses Kondensators die restliche Kondensation in einem weiteren Kondensator 14 erfolgt. Leichter flüchtige Bestandteile werden in einem Endkondensator 15 zur Kondensation gebracht. Nicht kondensierbare Gase und Dämpfe werden über eine Leitung 16 ausgetragen; das im Kondensator 15 anfallende Kondensat wird über eine Leitung 17 mit den über Leitungen 18 und 19 aus den Kondensatoren 2 bzw. 14 austretenden Produktströmen vereinigt. Der Gesamtstrom wird über eine Leitung 20 mittels einer Pumpe 21 und einer Pumpe 23 in ein Membranmodul 24 eingespeist. Bei 22 wird der erforderliche Rückfluß für die Kolonne 4 abgenommen.

In dem Membranmodul 24 findet eine Membran Verwendung, die bei hoher Permeationsgeschwindigkeit eine rasche Wasserabtrennung ermöglicht. An die Selektivität werden hierbei nur relativ geringe Anforderungen gestellt.

Das Membranmodul 24 wird auf der Retentatseite mit einem mittels der Pumpen 21 und 23 erzeugten Druck von etwa 3 bar betrieben. Auf der Permeatseite wird mittels einer Vakuumpumpe (nicht dargestellt) über eine Leitung 25 ein Druck von etwa 70 mbar aufrechterhalten. Das Permeat besteht im wesentlichen aus Wasser, das bis zu 10 Gew.-% Äthanol enthält. Es wird über eine Leitung 26 in einen Kondensator 27 eingespeist und nach der

Kondensation über Leitungen 28, 28a und eine Pumpe 29 in den Prozeß zurückgeführt.

Bei 30 wird über eine Leitung 31 ein Produktteilstrom ausgezweigt und in ein weiteres Membranmodul 32 eingespeist. Im Membranmodul 32 findet eine Membran mit höherer Selektivität Verwendung, so daß die geforderte Produktreinheit erreicht wird.

Über eine Leitung 33 und ein Druckhalteventil 34 erfolgt der Austrag von wasserfreiem Äthanol (Äthanolgehalt 99,8 Gew.-%). Das in dem Membranmodul 32 anfallende Permeat besteht im wesentlichen aus Wasser, das bis zu 10 Gew.-% Äthanol enthält. Es wird über eine Leitung 35 in einen Kondensator 36 eingespeist und nach der Kondensation über eine Leitung 37 in den Prozeß zurückgeführt.

Ausgehend von dem Membranmodul 24 wird über eine Leitung 38, den Wärmetauscher 7 und die Pumpe 23 ein Kreislaufstrom geführt, in den bei 39 der Kolonnenkopfstrom 20 eingespeist und bei 30 ein Produktteilstrom entnommen wird. In der Mengenbilanz ist die Summe aus bei 30 entnommenem Produktteilstrom plus über die Leitung 26 ausgetragenen Permeat gleich dem bei 39 eingespeisten Kolonnenkopfstrom.

Aus dem Membranmodul 24 erhält man auf der Retentatseite 95%iges Äthanol. Hiervon wird ein Teilstrom bei 30 entnommen und in das zweite Membranmodul 32 eingespeist, aus dem es mit 99,8 Gew.-% Äthanolgehalt austritt. Aufgrund der angewendeten Bedingungen, die aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich sind, ist der im Kreislauf Membranmodul 24 - Leitung 38 - Wärmetauscher 7 - Pumpe 23 - Membranmodul 24 geführte Kreislaufstrom mit 8122 kg/h erheblich größer als der bei 39 in diesen Kreislauf eingespeiste Kolonnenkopfstrom (1421 kg/h). Aufgrund des im Membranmodul 24 abgeschiedenen Wassers (251 kg/h) beträgt die bei 30 aus dem Kreislauf ausgezweigte Produktmenge (95 Gew.-% Äthanolgehalt) nur 1170 kg/h.

Durch die beschriebene Verfahrensführung erzielt man zwei wichtige Vorteile. Zum einen wird die Eintrittskonzentration für das Membranmodul 24 von 80 Gew.-% Äthanol des Kolonnenkopfstroms auf 92,5 Gew.-% (nach Vermischen mit dem Kreislaufstrom) erhöht. Zum anderen erreicht man durch die Kreislaufführung eine Ausnutzung der andernfalls mit dem Kühlwasser verlorenen Kondensationswärme beim Betrieb der Rektifizierkolonne 4. Weiterhin kann man in der Rektifizierkolonne mit geringerem Rücklaufverhältnis arbeiten, das nur etwa 2, gegenüber 3,5 bis 4 bei herkömmlichen Verfahren, beträgt.

Aufgrund dieser Vorteile kann das Verfahren der Erfindung mit ganz erheblicher Energieeinsparung gegenüber üblichen Verfahren durchgeführt werden. Aus der Energiebilanz ergibt sich, daß gegenüber konventionellen Verfahren, die einen Dampfverbrauch von etwa 5 kg/l Alkohol benötigten der auf Dampfverbrauch umgerechnete Energiebedarf bei dem Verfahren der Erfindung nur 1,6 kg Dampf/l Alkohol beträgt. Mit anderen Worten, nach dem Verfahren der Erfindung beträgt der Energieverbrauch nur noch 1/3 des Energieverbrauches bekannter Verfahren.

Tabelle

Bezeichnung	Ort	Menge, kg/Std.	Gew.-% Äthanol	Temp., °C
Maische	L1	12720	8,8	
Kopfprodukt	L13	4262	80	78
Austritt aus Membranmodul 24	L38	8122	95	50
nach Wärmetauscher 7	L38	8122	95	72
in Kreislauf L38	nach 30	6952	95	72
Einspeisung	bei 39	1421	80	78
Eintritt in Membranmodul 24		8373	92,5	73,6
nach 30	L31	1170	95	72
Wasser	L28	251	bis 10	
Produkt	L33	1103	99,8	
Wasser	L37	67	bis 10	

L = Leitung

---

 Hierzu 1 Blatt Zeichnungen
 


---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water

**Patent number:** DE3037736  
**Publication date:** 1982-09-23  
**Inventor:** TUSEL GUENTER DIPL ING (DE); BALLWEG ACHIM DIPL ING (DE)  
**Applicant:** TUSEL GUENTER;; BALLWEG ACHIM DIPL ING  
**Classification:**  
- international: B01D17/00; B01D13/00  
- european: B01D3/14; B01D3/32B; B01D13/00F; C07C29/76; C07C29/80; C07C31/08; C07C31/10  
**Application number:** DE19803037736 19801006  
**Priority number(s):** DE19803037736 19801006

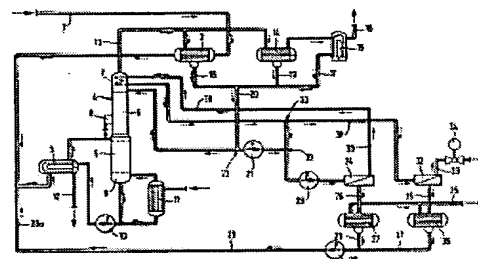
**Also published as:**

 US4405409 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3037736  
Abstract of corresponding document: **US4405409**

A method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water comprising consecutive distillation and membrane permeation, wherein at least a portion of the material retained by the separator is passed into indirect heat exchange relationship within the distillation column and recycled to the separator to provide the heat input required for the permeation process.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**